



REC'D 10 OCT 2003

WIPO PCT

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen:

102 41 298.7

Anmeldetag:

4. September 2002

Anmelder/Inhaber:

BASF AG, Ludwigshafen/DE

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung von Polystyrolschaum-
partikeln mit niedriger Schüttdichte

IPC:

C 08 J 9/06

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 3. September 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

BEST AVAILABLE COPY

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Schaumpartikeln aus thermoplastischen Polymeren umfassend die Stufen
- a) Zugabe eines Treibmittels zu einer thermoplastischen Polymerschmelze,
- b) Kühlen und Extrusion der treibmittelhaltigen Polymerschmelze durch eine Düse
- c) Schneiden der treibmittelhaltigen Polymerschmelze hinter der Düse bei reduziertem Druck unter Aufschäumen zu Schaumpartikeln,
- dadurch gekennzeichnet, dass das Treibmittel Wasser und einen Löslichkeitsvermittler oder Adsorbens enthält.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Löslichkeitsvermittler ein aliphatischer Alkohol, Keton, Ether, Ester eingesetzt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass als Adsorbens Aluminiumhydroxid, Schichtsilikat oder Zeolith eingesetzt wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Treibmittel zusätzlich CO₂, N₂, einen aliphatischen, halogenierten oder halogenfreien Kohlenwasserstoff enthält.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass als Treibmittel eine Mischung von
- 0,1 bis 3 Gew.-% Wasser,
- 0,1 bis 3 Gew.-% eines Alkohol oder Ketons und
- 1 bis 10 Gew.-% eines aliphatischen, halogenierten oder halogenfreien Kohlenwasserstoffs oder CO₂ eingesetzt wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass als thermoplastische Polymere Polystyrol, Styrolcopolymere, Polyethylen, Polypropylen oder Mischungen davon eingesetzt werden.

2

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das thermoplastische Polymer eine bi- oder multimodale Molekulargewichtsverteilung aufweist.
- 5 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass als thermoplastisches Polymer Polystyrol mit einer Molekulargewichtsverteilung M_w/M_n von mindestens 2,5 eingesetzt wird.
- 10 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass der thermoplastischen Polymerschmelze vor oder nach Zugabe des Treibmittels ein IR-Absorber zugegeben wird.
- 15 10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass als IR-Absorber 0,1 bis 2,5 Gew.-%, bezogen auf die thermoplastische Polymerschmelze, Graphit, Ruß oder Aluminiumpulver eingesetzt werden.

20

25

30

35

40

45

Verfahren zur Herstellung von Polystyrolschaumpartikeln mit niedriger Schüttdichte

5 Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Schaumpartikeln mit niedriger Schüttdichte aus thermoplastischen Polymeren durch Extrusion einer treibmittelhaltigen Polymerschmelze, 10 sowie Schaumpartikel erhältlich nach dem Verfahren.

Polystyrolschaumpartikel mit niedrigen Schüttdichten im Bereich von 10 bis 30 kg/m³ lassen sich beispielsweise durch Schäumen von pentanhaltigen, expandierbaren Polystyrolgranulaten (EPS), die 15 durch Suspensionspolymerisation erhalten werden können, herstellen.

Ebenfalls bekannt sind Vorrichtungen und Verfahren zur Herstellung von Schaumpartikeln durch Extrusion. Mit dem üblicherweise 20 als Treibmittel zur Herstellung von Polystyrolschaumpartikel verwendeten Pentan sind mit diesem Verfahren jedoch nur höhere Schüttdichten erreichbar.

Ein solches Verfahren zur Herstellung von diskreten, geschlossenzelligen Schaumsträngen aus Polystyrol wird beispielsweise in 25 EP-A 0 665 865 beschrieben. Als Treibmittel werden umweltfreundliche Treibmittelmischungen, die mindestens 20 Gew.-% Kohlendioxid oder Ethan enthalten, verwendet. Um niedrigere Schüttdichten zu erhalten, müssen die Schaumstränge in einer weiteren Stufe mit 30 erhitzter Luft oder Dampf expandiert werden.

Die EP-A 0 981 574 beschreibt teilchenförmige expandierbare Styrolpolymerisate, die zur Verringerung der Wärmeleitfähigkeit Graphitpartikel in homogener Verteilung enthalten. Die kompakten, 35 treibmittelhaltigen Granulate können beispielsweise durch Mischen von Polystyrol, Graphit und Pentan in einem Zweischnellenextruder hergestellt und anschließend durch Bedampfung auf eine niedrigere Dichte geschäumt werden.

40 Aufgabe der Erfindung war es, ein Verfahren zur Herstellung von Schaumpartikeln aus thermoplastischen Polymeren zu finden, das durch Extrusion einer treibmittelhaltigen Polymerschmelze direkt zu Schaumpartikeln niedriger Schüttdichte ohne zusätzliche Expanderstufen führt. Das Verfahren sollte auch zur Herstellung von 45 Schaumpartikeln niedriger Schüttdichte, die IR-Absorber enthalten, geeignet sein.

2

Demgemäß wurde ein Verfahren zur Herstellung von Schaumpartikeln aus thermoplastischen Polymeren umfassend die Stufen

- 5 a) Zugabe eines Treibmittels zu einer thermoplastischen Polymer-schmelze,
- b) Kühlen und Extrusion der treibmittelhaltigen Polymerschmelze durch eine Düse
- 10 c) Schneiden der treibmittelhaltigen Polymerschmelze hinter der Düse bei reduziertem Druck unter Aufschäumen zu Schaum-partikeln,

gefunden, wobei das Treibmittel Wasser und einen Löslichkeitsvermittler enthält.

- 15 Erfindungsgemäß enthält das Treibmittel Wasser, in der Regel in Mengen im Bereich von 0,1 bis 3 Gew.-%, bevorzugt im Bereich von 0,5 bis 1,5 Gew.-%, bezogen auf das eingesetzte thermoplastische Polymer.
- 20 Um eine möglichst homogene Verteilung des Wassers in der thermoplastischen Polymerschmelze zu erreichen, wird erfindungsgemäß zusätzlich ein Löslichkeitsvermittler zugegeben. Als Löslichkeitsvermittler eignen sich aliphatisch Alkohole, Ketone, Ether, Ester oder Silikat. Bevorzugt wird Ethanol verwendet. Als
- 25 Adsorbentien eignen sich Feststoffe, die Wasser in physikalischer oder chemischer Form binden können, beispielsweise Aluminiumhydroxid, Schichtsilikate oder Zeolithe. Der Löslichkeitsvermittler oder Adsorbens wird in der Regel in Mengen von 0,1 bis 3 Gew.-%, bevorzugt im Bereich von 1 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das einge-
- 30 setzte thermoplastische Polymer, eingesetzt.

- Zusätzlich kann das Treibmittel die üblicherweise eingesetzten aliphatischen, halogenierten oder halogenfreien Kohlenwasserstoffe mit 3 bis 10, bevorzugt 4 bis 6 Kohlenstoffatomen, wie i-
- 35 Butan, i-Pentan, n-Pentan oder Mischungen enthalten oder Inertgase wie Kohlendioxid oder Stickstoff in Mengen in der Regel im Bereich von 0,1 bis 10, bevorzugt 0,3 bis 7 Gew.-%, bezogen auf das eingesetzte thermoplastische Polymer. Besonders vorteilhaft ist die Verwendung von Inerten Gasen, beispielsweise Kohlendioxid
 - 40 als Treibmittel um die Emission an Kohlenwasserstoffen bei der Schaumherstellung zu reduzieren.

- Als thermoplastische Polymere können Styrolpolymere wie glasklares oder schlagzähes Polystyrol, Styrolcopolymere mit bis zu
- 45 20 Gew.-% an ethylenisch ungesättigten Comonomeren wie Alpha-methylstyrol oder Acrylnitril oder Polyolefine, wie Polyethylen

oder Polypropylen oder Mischungen dieser Polymere untereinander oder mit Polyphenylenether eingesetzt werden.

Besonders niedrige Schüttdichten lassen sich mit thermoplastischen Polymeren mit einer breiten Molekulargewichtsverteilung erreichen. Besonders bevorzugt wird Polystyrol mit einer Molekulargewichtsverteilung M_w/M_n von mindestens 2,5 verwendet. Des weiteren können thermoplastische Polymere mit einer bi- oder multimodalen Molekulargewichtsverteilung eingesetzt werden. Solche bi- oder multimodale Molekulargewichtsverteilungen können beispielsweise durch Mischen von thermoplastischen Polymeren unterschiedlichen Molekulargewichts eingestellt werden. Besonders bevorzugt wird niedermolekulares Polystyrol mit einem Molekulargewicht M_w im Bereich von 150.000 bis 250.000 g/mol, mit hochmolekularem Polystyrol mit einem Molekulargewicht im Bereich von 280.000 bis 500.000 g/mol oder mit einem ultrahochmolekularem Polystyrol mit einem Molekulargewicht über 1.000.000 g/mol verwendet. Noch niedrigere Schüttdichten lassen sich erreichen, wenn dem thermoplastischen Polymeren ein niedermolekulares Polymer, beispielsweise Polystyrol mit einem Molekulargewicht im Bereich von 2.000 bis 10.000 g/mol zugegeben werden.

Zur Verringerung der Wärmeleitfähigkeit der Schaumpartikel können den thermoplastischen Polymeren Infrarot-(IR)-Absorber, beispielsweise Graphit, Aluminiumpulver oder Ruß zugegeben werden. Besonders effektiv als IR-Absorber hat sich Graphit erwiesen. Besonders bevorzugt werden die IR-Absorber in Mengen von 0,1 bis 2,5 Gew.-%, bezogen auf die thermoplastische Polymerschmelze, eingesetzt. Der IR-Absorber kann der thermoplastischen Polymerschmelze vor oder nach Zugabe des Treibmittels zudosiert werden.

Zu der thermoplastischen Polymerschmelze können die üblichen Zusatzstoffe, wie Flammenschutzmittel, Keimbildner, UV-Stabilisatoren, Weichmacher, Pigmente und Antioxidantien zugegeben werden. Besonders vorteilhaft können die Hilfsstoffe und IR-Absorber in Form von Additiv-Batches in dem gleichen thermoplastischen Polymer, der Polymerschmelze zugegeben werden. Desweiteren können die erhaltenen Schaumpartikel mit den bekannten Beschichtungsmitteln, wie Metallstearaten, Glycerinestern oder feinteiligen Silikaten überzogen werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich dadurch aus, dass Schaumpartikel mit niedriger Schüttdichte, insbesondere mit Schüttdichten von unter 30 kg/m³, insbesondere im Bereich von 15 bis 25 kg/m³ direkt erhalten werden, die sich ohne Vorschäumen direkt zu Formkörpern verschweißen lassen. Die erfindungsgemäßen Schaumpartikel können jedoch beispielsweise durch Erwärmen mit

Wasserdampf zu noch niedrigeren Schüttdichten vorgeschäumt werden.

Zur Durchführung dieses Verfahrens eignen sich statische oder dynamische Mischer, beispielsweise Extruder. Die austretende treibmittelhaltige Polymerschmelze kann mit Hilfe rotierender Messer, zum Beispiel in einem Unterwassergranulator oder Wasserringgranulator, zu Granulaten abgeschlagen werden, die durch gezielt eingestellte Druckentlastung zu Schaumstoffpartikeln aufschäumen.

10.

Beispiele

Alle Prozentangaben beziehen sich auf Gewichtsprozent, bezogen auf die Polymerschmelze.

15

PS 1: Polystyrol mit einem Schmelzindex MVR (200°C/5 kg) von 10 cm³/10 min (ISO 1133, Methode H) und einem Molekulargewicht M_w von 190.000 g/mol

20 PS 2: Polystyrol mit einem Schmelzindex MVR (200°C/5 kg) von 1,2 cm³/10 min (ISO 1133, Methode H) und einem Molekulargewicht M_w von 360.000 g/mol (PS 168 N der BASF AG)

25

PS ULM: Polystyrol mit einem Molekulargewicht M_w von 4.600 g/mol

PS UHM: Polystyrol mit einem Molekulargewicht M_w von 1.900.000 g/mol (Blendex der General Electrics)

Beispiele 1 - 9:

30

Polystyrol PS 1 wurde zusammen mit 0,25 Gew.-% Talkum in einem beheizten Zweischnellenextruder (ZSK 53) aufgeschmolzen und bei einer Masstemperatur von etwa 200°C wurde die in Tabelle 1 angegebene Treibmittelzusammensetzung zudosiert. Die treibmittelhaltige Schmelze wurde abgekühlt und durch eine Düsenplatte mit Bohrungen mit einem Durchmesser von 1,0 mm extrudiert. Die austretende Schmelze wurde direkt hinter der Düse geschnitten und schäumte bei Atmosphärendruck zu Schaumpartikeln auf.

40

45

Tabelle 1:
Zusammenstellung der Treibmittelzusammensetzung und Schaumeigenschaften der Beispiele 1 bis 9

Beispiel	Wasser [%]	Löslichkeits- vermittler [%]	Zus. Treibmittel [%]	Schüttdichte [kg/m ³]	Wärmeleitf. λ (23°C) [mW/m ² K]
1	0,7	1,5% Ethanol	5% n-Pentan	26,4	
2	0,7	1,5% Ethanol	6% n-Pentan	22,3	
3	0,7	1,5% Ethanol	7% n-Pentan	19,6	32,9
4	0,7	1,5% Ethanol	6% iso-Pentan	17,6	
5	0,7	1,5% Ethanol	5% iso-Butan	18,2	
6	0,7	1,5% Aceton	5% iso-Butan	18,8	
7	0,7	1,8% Ethanol	5,5% Tetrafluorethan 134a	19,2	32,7
8	0,7	1,5% Ethanol	3% CO ₂	22,1	
9	0,7	1,5% Ethanol	4% CO ₂	22,4	

Vergleichsversuche:

Die Beispiele 1 -9 führten ohne Zusatz von Wasser und Löslich-
5 keitsvermittler zu vergleichsweise höheren Schüttdichten.

Beispiel 10 - 12:

Beispiel 9 wurde mit den in Tabelle 2 zusammengestellten Poly-
10 styrolmischungen wiederholt.

Tabelle 2:

15	Beispiel	Polystyrolmischung (Gewichtsanteile)	Schüttdichte [kg/m ³]
	10	PS 1/PS 2 (75/25)	18,8
	11	PS 1/PS UHM (95/5)	17,2
20	12	PS 1/PS ULM/PS UHM (85/10/5)	16,6

Beispiele 13 - 15:

Beispiel 2 wurde wiederholt, wobei anstelle von Talkum die in Ta-
25 belle 3 angegebenen Gewichtsanteile Graphit dem Polystyrol zuge-
geben wurde.

Tabelle 3:

30	Beispiel	Graphit [Gew.-%]	Schüttdichte [kg/m ³]	Wärmeleitf. λ (23°C) [mW/m*K]
	13	0,25	18,7	30,8
	14	0,50	18,1	27,2
35	15	1,00	18,4	26,4

40

45

Verfahren zur Herstellung von Polystyrolschaumpartikeln mit
niedriger Schüttdichte

5 Zusammenfassung

Ein Verfahren zur Herstellung von Schaumpartikeln mit niedriger
Schüttdichte aus thermoplastischen Polymeren umfassend die Stufen

- 10 a) Zugabe eines Treibmittels zu einer thermoplastischen Polymer-
schmelze,
b) Kühlen und Extrusion der treibmittelhaltigen Polymerschmelze
durch eine Düse
c) 15 Schneiden der treibmittelhaltigen Polymerschmelze hinter der
Düse bei reduziertem Druck unter Aufschäumen zu Schaum-
partikeln, wobei das Treibmittel Wasser und einen Löslich-
keitsvermittler enthält sowie Schaumpartikel erhältlich nach
dem Verfahren.

20

25

30

35

40

45

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.